

УДК 678.046.39 (742.3)

О.В. Касьянова, Т.Н. Теряева

ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ НА ТЕРМОСТОЙКОСТЬ ПОЛИПРОПИЛЕНА

В настоящее время полимерные композиционные материалы (ПКМ) на основе полипропилена (ПП) с минеральными наполнителями, такими как тальк, каолин, карбонат кальция, широко используются как для производства товаров народного потребления (профили, декоративно-отделочные материалы), так и для изделий технического назначения (детали мотоблоков, аккумуляторных батарей, трубы) [1,2]. Интерес к дисперсным минеральным наполнителям связан, прежде всего, с тем, что они не только придают определенные свойства исходной полимерной матрице, но и создают наиболее благоприятные условия для переработки (в отличие от волокнистых). Поэтому поиск эффективных дисперсных наполнителей природного происхождения, имеющих большой сырьевой ресурс, низкую стоимость и доступность, является актуальной задачей на сегодняшний день в производстве ПКМ.

Известно, что введение наполнителя в полимер приводит к существенным изменениям физико-химических и механических характеристик получаемых композиционных материалов. Многие исследователи, в первую очередь, связывают это с изменением подвижности макромолекул в граничных слоях, влиянием поверхности наполнителя на характер взаимодействия с полимером [3,4]. Безусловно, данный факт оказывает также существенное влияние на поведение ПКМ при повышенных температурах. Большинство методов переработки термопластов (литье под давлением, экструзия, вальцевание, прессование) в изделия предусматривает нагрев, плавление или переход в вязкотекучее состояние полимера. Кроме того, большинство полимеров, в том числе и ПП, в реальных условиях эксплуатации работают, как правило, не при комнатных, а при повышенных температурах.

Термостойкость ненаполненных полимеров зависит от строения, энергии связи атомов в главной цепи, степени кристалличности (с увеличением степени кристалличности скорость поглощения кислорода уменьшается), наличия заместителей, по мере увеличения числа которых энергия связи С – С в цепи уменьшается [5–7]. На термостойкость наполненных полимеров влияют условия получения ПКМ, распределение и размер частиц, наличие примесей, содержащихся в неорганических минеральных наполнителях. Так окислы алюминия (Al_2O_3), никеля (NiO) незначительно снижают термостойкость ПП, а Fe_2O_3 , CuO , Cu_2O – заметно [8]. Для повышения термостойкости ПКМ поверхность наполнителя предварительно модифицируют, с целью её гидрофобизации –

блокирования активных поверхностных групп примесей, снижающих стабильность [9].

Кроме того, при повышенных температурах в наполненных полимерах возникают значительные напряжения из-за существенного различия в термических коэффициентах расширения полимеров и наполнителей, и, как следствие, это сказывается на характере поведения полимера при высоких температурных.

Строение макромолекулы ПП (наличие в структуре группы CH_3) обуславливает способность полимера к частичной термоокислительной деструкции уже в процессе переработки: скорость поглощения кислорода ПП при температуре 150°C почти в 12 раз выше, чем у полиэтилена [10–13]. Атом водорода в ПП при третичном углеродном атоме более активен и отделяется легче, чем атом водорода при вторичном. В результате этого разрыв связей в полимерной цепи происходит преимущественно с переносом атома водорода. На начальной стадии окисления происходит увеличение концентрации низкомолекулярных фракций с кислородсодержащими группами: гидроперекисными $-OOH$, карбоксильными $COOH$, карбонильными $>C=O$, гидроксильными $-OH$ [14–17].

В литературе имеются данные термического анализа ненаполненного ПП [13,15,16], которые указывают на следующие наиболее характерные переходы: 160°C – 169°C – плавление изотактического ПП; 200°C – 270°C – начальная стадия окисления; 375°C – окисление ПП, сопровождающиеся потерей массы; 380°C – 410°C – деструкция.

В данной работе представлены результаты исследования поведения ПКМ на основе ПП с минеральным наполнителем охрой при нагревании, в зависимости от условий подготовки и содержания наполнителя. Охра является новым и перспективным минеральным дисперсным наполнителем для термопластов [18,19].

Исследования проводили, используя дифференциально-термический анализ (ДТА), который позволяет выявить структурно-химические особенности полимера в процессе нагревания (кристаллизация, плавление, окисление); деривативно-термогравиметрический (ДТГ), регистрирующий скорость изменения массы образца; термогравиметрический анализ (ТГА), характеризующий потерю массы исследуемого образца;. Данными методами анализа можно достаточно объективно оценить влияния наполнителя и его содержания на свойства ПКМ [20]. Кривые ДТА, ДТГ, ТГ снимали на дериватографе «Q-1500D» системы Ф. Паулик, И. Паулик, Л. Эрдей.

Объекты исследования: ПП марки 21030–16П (ТУ 2211–051–05796653–99) с показателем текучести расплава (ПТР) 3,6 г/10 мин., наполненный 0,68; 11,6 % объёмных (об.) охрой термообработанной при температуре 105°C (охра₁₀₅) и 0,72; 10,82 % (об.) охрой термообработанной при температуре 300°C (охра₃₀₀). Время и температура термообработки выбрано согласно результатам ДТА и кинетики сушки охры [19]. Охра₁₀₅ имеет удельную поверхность 0,0974 м²/г, размер частиц составляет 26–36 мкм, охра₃₀₀, соответственно, 0,12 м²/г и 16–28 мкм [21]. Элементный состав охры (марка О-2 (ТУ 301–10–019–90)) месторождения которой имеются в Кузбассе: O – 43,904 %; C – 0,18 %; P – 0,28 %; S – 0,016 %; Fe – 12,31 %; Si – 20,94 %; Al – 15,4%; Cu – 0,03 %; Ni – 0,003%; Mg – 0, 64 %; K – 0,26 %; Cr – 0,003 %; Ca – 1,4 %; Mn – 0,13 %; Cl – 0,001 %.

Композиции ПП с охрой, получали предварительным смешением с последующей экструзией на лабораторном экструдере фирмы «Брабендер» при температуре 230°C и числе оборотов шнека 20–30 об/мин. Содержание охры в композициях определяли выжиганием полимера при 450°C.

Образцы для исследования представляли гранулы диаметром 2–2,5 мм и длиной 3–4 мм, испытания проводили в платиновом тигле без крышки (на воздухе), скорость нагрева материала 10 град./мин. В качестве эталона использовали α-Al₂O₃. Для расчета теплоты плавления использовали в качестве эталона бензойную кислоту (масса эталона 190 мг) [20].

Дериватограммы ненаполненного ПП и ПП+0,68 % охры₁₀₅ представлены на рис.1–2.

На кривой ДТА (рис.1) ненаполненного ПП при температуре 160°C фиксируется эндотермический пик, свидетельствующий о плавлении полимера. Небольшой экзотермический пик при тем-

пературе 272°C характеризует начальную стадию окисления полимера, а при температуре 332°C процесс окисления ПП приобретает автокатализический характер. Результаты исследования исходного ПП методом ТГА подтверждают, что после плавления полимера наблюдается его частичное окисление, вследствие присоединения кислорода при температуре 272°C масса образца увеличилась на 3 %, а при температуре 279°C масса резко уменьшилась. При температуре 402°C потеря массы исследуемого образца составляет 50 %. При температуре 410°C (кривая ДТГ) скорость деструкции ненаполненного ПП достигает максимального значения.

Введение охры в ПП изменяет поведение ПКМ при повышенных температурах. Так при содержании в ПКМ 0,68 % (об.) охры₁₀₅ (рис.2.) в области температур 232–248°C наблюдается экзотермический пик на кривой ДТА, который отсутствует у ненаполненного ПП, что говорит о снижении температуры начала окисления. На кривой ТГ в диапазоне температур 150–332°C масса образца увеличилась на 4,5 %. Температура, при которой потери массы составили 50 % – 383°C.

Ранее было исследовано, что частицы охры₁₀₅ имеют гидратированную воду, которая выделяется при T>150°C, соответственно данный факт отражается на термическом поведении ПКМ с охрой, предварительно термообработанной при температуре 105°C [19]. На кривых ДТА у ПКМ с охрай₁₀₅ появляются экзотермические пики при температуре 248°C (ПП+0,68 % охры₁₀₅) и 230°C (ПП + 11,6 % охры₁₀₅, (рис.3.4)), свидетельствующие об окислении полимера. На кривой ТГ (рис.2) при температуре 274°C наблюдается резкое уменьшение массы исследуемого образца. Отсутствие пиков окисления у композиций с содержанием наполнителя 0,72 % (об.) (рис.3.3) в интервале тем-

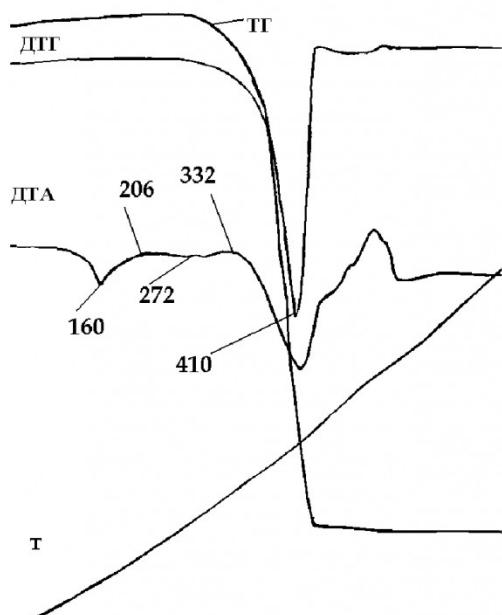


Рис.1. Дериватограмма полипропилена (масса образца 305 мг).

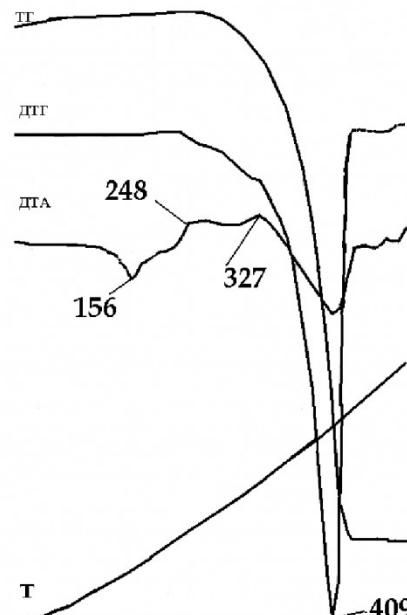


Рис.2. Дериватограмма полипропилена +0,68 % (об.) охры₁₀₅(масса образца 300 мг).

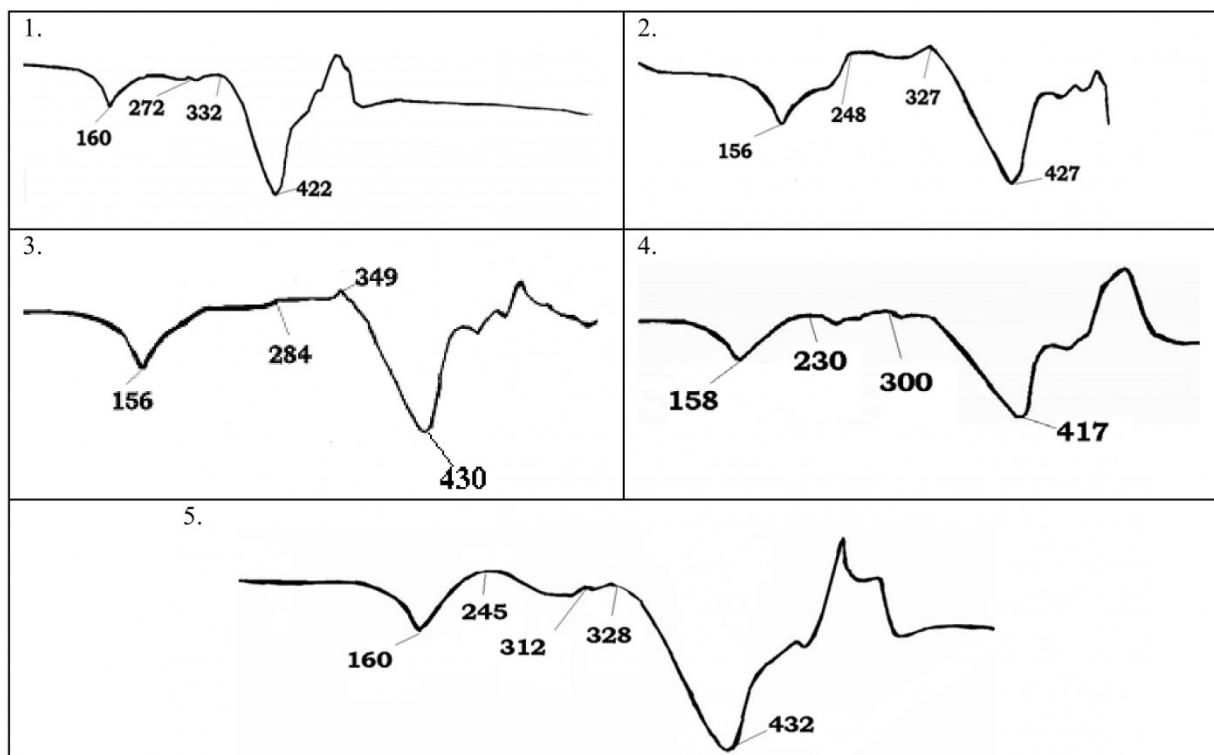


Рис.3. Кривые ДТА. 1 – ПП; 2 – ПП+0,68 % (об.) охры₁₀₅; 3 – ПП+0,72 % (об.) охры₃₀₀; 4 – ПП+11,6 % (об.) охры₁₀₅; 5 – ПП+10,82 % (об.) охры₃₀₀.

ператур 230–270°C свидетельствует о термостойкости ПКМ с охрой₃₀₀.

Следует отметить, что на кривой ДТГ (рис.2) при температуре 286°C и 315°C появляются плато, что говорит о замедлении скорости процесса деструкции. По-видимому, частицы охры создают барьерный эффект, препятствуя выделению летучих продуктов разложения и участвуют в процессе структурирования (образуются связи между поверхностью частиц охры и частями полимерной цепи). В большинстве случаев, как было отмечено выше, первичными продуктами окисления ПП являются гидропероксиды, которые в дальнейшем распадаются с образованием других кислородосодержащих соединений. Реакции с участием гидропероксидных групп и радикалов приводят к разрыву молекулярной цепи, т.е. к деструкции полимера [10,11,13]. Преобладание процесса структурирования (сшивки) над деструкцией в ПКМ с охрой, возможно, связано с тем, что гидроперекиси не являются основным источником инициирования кинетических цепей. Можно

предположить, что находящиеся на поверхности охры активные группы взаимодействуют со свободными алкильными макрорадикалами в макромолекуле ПП. Дальнейшее нагревание образца приводит к тому, что процесс деструкции превалирует над процессом сшивки (рис.2, кривые ДТА, ДТГ) из-за высокой скорости, что сопровождается (рис.2) уменьшением массы образца и возрастанием скорости разложения полимера.

О характере протекания деструкции можно судить по энергии активации термоокислительной деструкции (E_a), которая характеризует кинетику процесса. Данная характеристика определена по методике [20] и представлена в табл.1.

С возрастанием содержания наполнителя (охры₁₀₅) в ПКМ наблюдается уменьшение энергии активации термоокислительной деструкции. Так для ПКМ состава ПП+0,68 % охры₁₀₅ снижение составило 18,24 %, а при наполнении ПП+11,6 % (об.) – 24,5 %. При содержании до 1 % (об.) охры₃₀₀ в ПП E_a практически не изменяется, однако с увеличением содержания наполнителя до

Таблица 1

Термические характеристики*

ПКМ	E_a , кДж/мольК	ΔH , Дж/г	T_p , °C	T_o , °C	T_d , °C	T_{d^*} , °C	$T_{50\%}$, °C
ПП	93,2	91,8	160	279	422	410	402
ПП + 0,68 % охры ₁₀₅	76,2	88,26	156	274	427	409	383
ПП + 11,6 % охры ₁₀₅	70	96,8	158	250	417	414	400
ПП + 0,72 % охры ₃₀₀	92,4	99,64	156	279	430	410	401
ПП + 10,82 % охры ₃₀₀	78	101,26	160	274	432	416	405

* E_a – энергия активации термоокислительной деструкции; ΔH – теплота плавления; T_p – температура плавления; T_o – температура начала потери массы исследуемого образца; T_d – температура деструкции; T_{d^*} – температура максимальной скорости деструкции; $T_{50\%}$ – температура разложения 50 % массы образца.

10,82 % (об.) наблюдается снижение на 16,3 % по сравнению с ненаполненным ПП (табл.1). Уменьшение E_a связано, по-видимому, с дефектностью на границе раздела фаз, увеличивается количество дефектов (пустот) в структуре композиции (плотность полимерной матрицы снижается [22]) из-за образования агрегатов частиц наполнителя и не-полного смачивания твердой поверхности полимерным связующим. Благодаря этому, различные элементы структуры ПКМ становятся более доступными для проникновения кислорода и отвода газообразных продуктов разложения. Кроме того, на снижение E_a оказывает влияние наличие в составе охры оксидов металлов (железа, кремния).

Полученные данные термического анализа позволяют определить энергию межмолекулярного взаимодействия в ПКМ, которая характеризуется теплотой плавления (ΔH) (табл.1). Анализ приведенных данных показывает, что при малом содержании охры₁₀₅ в ПП снижается теплота плавления на 4 %. Охра₁₀₅ хуже взаимодействует с ПП, образуются пустоты между частицами наполнителя и полимерной матрицей [21,22]. У ПКМ с охрой₃₀₀ отмечено увеличение теплоты плавления с возрастанием содержания наполнителя. Так при содержании 0,72 % (об.) ΔH увеличилась на 8,54 %, а при 10,82 % увеличение ΔH составило 10,3 %. Следовательно, макромолекулы в ПКМ с охрой₃₀₀ имеют меньшую подвижность в силу образования большого количества связей между полимерной цепочкой и поверхностью охры.

В целом о поведении ПКМ на основе ПП с минеральным наполнителем при повышенных температурах можно судить по кривым ДТА исследуемых образцов (рис.3). Основные температурные переходы представлены в табл.1. Как видно из табл.1, небольшое содержание 0,68 % (об.) охры₁₀₅ и 0,72 % (об.) охры₃₀₀ незначительно (на

2–4°C) снижает температуру плавления (рис.3.2 и рис.3.3). По-видимому, введение охры способствует образованию более однородной мелкодисперсной структуры. Известно, что при дроблении вещества возрастает свободная поверхностная энергия, которая особенно велика у малых по размеру кристаллов. Поэтому они плавятся при температурах более низких, чем крупные кристаллы.

Характер изменения $T_{дест}$ и $T_{д*}$ с увеличением содержания охры термообработанной при температурах 105°C и 300°C отличается незначительно. Так увеличение содержания охры₁₀₅ от 0,68 до 11,6 % (об.) в ПП вызывает снижение $T_{дест}$ (рис.3) примерно на 2 %. В композициях с охрой₃₀₀ $T_{дест}$ возросла на 2,5 %, а $T_{д*}$ на 1,5 % по сравнению с ненаполненным ПП. В целом процесс разложения композиций протекает в несколько стадий, на кривой ДТА (рис.3) появляются дополнительные пики термодеструкции, свидетельствующие о степени сложности структурно-химической организации ПКМ.

Таким образом, введение охры в ПП оказывает незначительное влияние на температуру плавления, начало деструкции и максимальную скорость деструкции. Предварительная термообработка охры, при различных температурах, позволяет получить наполнители, оказывающие различное влияние на термическое поведение ПКМ. С точки зрения эксплуатационных свойств изделий из ПКМ на основе ПП с минеральным наполнителем охрой и технологии переработки рекомендуется использовать охру, термообработанную при температуре 300°C, так как ПКМ с охрой₃₀₀ более термически стабилен, о чем свидетельствуют полученные экспериментальные данные.

Авторы выражают благодарность профессору Трясунову Б. Г. за помощь в проведении термического анализа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Макаров, В. Г. Промышленные термопласти / В. Г. Макаров, В. Б. Коптенармусов / Справочник. – М.: АНО «Издательство »Химия», «Издательство »КолосС», 2003.– 208 с.: ил.*
2. *Буряк, В. П. Зарубежный рынок полипропилена / В. П. Буряк, А. В. Буряк // РЖ.– 2001.– № 9. – 19Т.17. Полимерные материалы: изделия, оборуд., технол. 2000.– № 2.– С.1– 4. Рус.*
3. *Липатов, Ю. С. Физико-химические основы наполнения полимеров / Ю. С. Липатов. –М.: Химия. 1991. – 245 с.*
4. *Шленский, О. Ф. Влияние строения и молекулярной подвижности полиолефинов на их термическую стойкость / О. Ф. Шленский, Е. Б. Крентцель, И. Х. Мусаев и др. // Пластические массы. –1999.– № 3. – С. 12–18.*
5. *Тагер, А. А. Физикохимия полимеров / А. А. Тагер. –М.: Химия.1978.– 544 с.*
6. *Брык, М. Т. Деструкция наполненных полимеров / М. Т. Брык. –М.: Химия, 1980.–192 С. – ISBN 5–7245–0332–8. – ISBN 5–7245–0332–8.*
7. *Цейтлин, Г. М. Термические превращения полимеров / Г. М. Цейтлин // Химическая технология. – 2000. – №3.– С.– 27–34.*
8. *Кирюшкин, С. Г. Подбор антиоксидантов для системы полимер+металл / С. Г. Кирюшкин [и др] // Пластические массы. . –1982.– № 5.– С. 55–56.*
9. *Фойгт И. Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла / И. Фойгт пер. с англ./под ред. Б. М. Коварской. –Л.: Химия, 1972.–544 с.*
10. *Грасси, Н. Деструкция и стабилизация полимеров / Н. Грасси, Дж. Скотт пер. с англ. –М.: Мир,*

1988.– 446 с., ил.

11. Грасси, Н. Химия процессов деструкции полимеров / Н. Грасси. пер. с англ. Ю. М. Малиновского. –М.: Издатинилит, 1959.–252 с.
12. Рапопот, Н. Я Сравнение изменения молекулярно-массовых характеристик при автоокислении изотропных и ориентированных пленок изотактического ПП / Н. Я. Рапопот [и др.] // Высокомолекулярные соединения. – 1986.– № 4.– С.– 8421–849, серия А
13. Коршак, В. В. Химическое строение и температурные характеристики полимеров / В. В. Коршак. –М.: Наука, 1970.– 419 с.
14. Практикум по химии и физике полимеров: Учеб. изд./ Н. И. Аввакумова, Л. А. Бударина, С. М. Дивгун и др.; под ред. В. Ф. Куренкова.–М.: Химия, 1990.–304 с.
15. Ки, Б. Новейшие методы исследования полимеров / Б. Ки. –М.: 1966.– 572 с.
16. Джанибеков, Н. Ф. Изучение процессов деструкции и стабилизации ПП дитиофосфатами металлов методами ДТА и ТГА / Н. Ф. Джанибеков, Е. И. Маркова, Д. А. Ахмедзаде // Пластические массы. –1989.– № 1. – С. 53–56.
17. Мадорский, С. Термическое разложение органических полимеров / С. Мадорски. Изд. «Мир». 1967.– 328 с.
18. Теряева, Т. Н. Влияние состава и свойств минеральных наполнителей на реологические характеристики композиции / Теряева Т. Н., О. В. Касьянова // Вестн.КузГТУ. – 2003. – № 1. – С. 60–63.
19. Теряева, Т. Н. Исследование процессов, протекающих при термическом воздействии на охру / Т. Н. Теряева , [и др.] // Вестн.КузГТУ. – 2002 .– № 2.– С. 88–90.
20. Практикум по химии и физике полимеров: Учеб. изд./ Н. И. Аввакумова, Л. А. Бударина, С. М. Дивгун и др.; Под ред. В. Ф. Куренкова.- М.: Химия, 1990.-304 с.: ил.
21. Теряева, Т. Н. Исследование взаимодействия полипропилена и охры / Теряева Т. Н., О. В. Касьянова, Г. М. Ротова // Вестн.КузГТУ. – 2003. – № 3. – С. 73–76.
22. Теряева, Т. Н. Влияние дисперсного наполнителя на структуру полипропилена / Т. Н. Теряева, О. В. Касьянова // Вестн.КузГТУ.2006.– № 1 С. 116–120.

Авторы статьи:

Теряева Татьяна Николаевна - канд. техн. наук, доц. каф. технологии переработки пластмасс	Касьянова Ольга Викторовна - старший преподаватель каф. технологии переработки пластмасс
---	--

УДК 662.74

И.А. Ощепков

О КОКСОВАНИИ УГЛЕЙ С ДОБАВКАМИ Na–СОЛЕЙ ОРГАНИЧЕСКИХ И МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ

Одним из направлений совершенствования технологии коксования углей может быть применение поверхностно-активных добавок, улучшающих процессы подготовки угольной шихты и её коксование. На основе побочных продуктов промышленности органического синтеза разработана комплексная добавка, включающая Na–соли органических (низших) карбоновых (компонент I) и минеральных – соляной, серной и тиосерной (компонент II) кислот в виде водного раствора в соотношениях I:II=(5÷9):1 («сухое» на «сухое»), обусловливающих их специфические технологические свойства в широком интервале положительных и отрицательных температур.

Ввод добавки к углям возможен не только на стадии приготовления угольной шихты для коксования, но и перед транспортировкой рядовых (свежедобытых) и обогащённых для целей коксования углей [1, 2]. Добавка и её компоненты выполняют роль профилактических средств, препятствующих пылению, выдуванию, примерзанию и

смерзанию углей, улучшают их размольные свойства (А.с. 1113568, 1301491, 1373713, 1680750. Соавторы И.А. Ощепков и др.), положительно влияют на тяжелосреднее и флотационное обогащение [2].

При помоле угля с массовой долей добавки 0,2% выход угля класса 1,0–1,5 мм возрастал до 17%, класса 1,5–2,0 мм – до 10% и класса 2,0–3,0 мм – до 3%. Увеличение доли минеральных солей в добавке (компонента II) приводило к снижению доли угля класса менее 1,0 мм и к увеличению доли суммарной фракции 0,5–3,0 мм, что является положительным показателем шихты для коксования.

Для опытного коксования угля были приготовлены шихты (первая серия), включающие группы углей и их массовые доли, % : Г₆ – 23, 1Ж26 – 21, К₂ – 56 (первая серия шихт). С учётом возможного вовлечения в сырьевую базу для коксования слабоспекающихся углей в состав шихт второй серии опытов вводили уголь группы СС